

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-72611

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)3月27日

H 01 F 41/24  
C 22 C 19/07  
C 23 C 18/30  
G 11 B 5/31  
5/66  
H 01 F 10/16

C

C

E

9057-5E  
6813-4K  
6686-4K  
7426-5D  
7177-5D  
9057-5E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭発明の名称 無電解めつき軟磁性薄膜

⑯特 願 平1-209130

⑰出 願 平1(1989)8月11日

⑱発 明 者 逢 坂 哲 彌 東京都田無市芝久保4丁目2番29号

⑲出 願 人 逢 坂 哲 彌 東京都田無市芝久保4丁目2番29号

⑳代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名

## 明 細 書

## 3. 発明の詳細な説明

## 1. 発明の名称

無電解めつき軟磁性薄膜

## 2. 特許請求の範囲

(1) コバルトを主成分とし、8重量%以下のほう素を含有することを特徴とする無電解めつき軟磁性薄膜。

(2) 保磁力が10e以下である請求項1に記載の無電解めつき軟磁性薄膜。

(3) コバルトを主成分とし、8重量%以下のほう素を含有する無電解めつき軟磁性層と無電解めつき層とを積層したことを特徴とする無電解めつき軟磁性薄膜。

(4) 前記無電解めつき層がニッケルおよびリンを含有する請求項3に記載の無電解めつき軟磁性薄膜。

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は良好な磁気特性を示す磁気ヘッド材料、センサー材料、あるいはトランス、チョークコイル、過飽和リアクトル、ノイズフィルター等の磁心用材料等に使用される軟磁性薄膜に関するものである。

## &lt;従来の技術&gt;

例えば磁気記録の分野では、高記録密度の実現のために記録媒体の高保磁力化が進んでおり、この特性を十分発揮するために、薄膜ヘッドやメタル・イン・ギャップタイプヘッド等の磁気ヘッドに用いられる磁性薄膜は、高い飽和磁束密度と高い透磁率とを有している必要がある。

また、工業的に安価に大量に生産できる必要がある。

このことは磁気ヘッド以外の軟磁性薄膜にお

いても同様である。

従来、このような目的の軟磁性薄膜は、スパッタ等の真空成膜法や電気めっき法により作製されており、組成としてはパーマロイ等が一般的である。

#### <発明が解決しようとする課題>

しかしながら、従来軟磁性薄膜として広く使用されているパーマロイでは、良好な軟磁性特性を示すFe/Ni量比の範囲が狭く、スパッタ法により成膜される場合には量産性に乏しく、大面積への均一製膜は困難である。

また、電気めっき法で成膜される場合には、2価鉄の酸化の問題や電流分布による組成ずれ等の問題をのこしている。

さらに、無電解法によるパーマロイ膜についても、小島ら（東北大学科学研究所報告 第33巻 第1号 P1~13 1984）や、鷹野ら（金属表面技術協会 第74回講演大会要旨集 16A-11）により提案はされ

ているが、やはり組成制御が難しく、良好な特性を示す狭いFe/Ni組成範囲を再現性よく得ることは困難である。しかも、実際には、還元剤として次亜りん酸を用いるため、Fe-Ni-Pの3元系となり管理が面倒で、それほど高い特性が要求されない用途に限られているのが現状である。

また、前述の小島らにより無電解めっきCo-P薄膜も検討されているが、保磁力H<sub>c</sub>はせいぜい5 Oeまでしか低下せず、十分な特性は得られていない。

本発明の目的は、良好な軟磁性特性を示し、管理および制御が容易で、膜の均一性が高く、生産性にすぐれた無電解めっき軟磁性薄膜を提供することにある。

#### <課題を解決するための手段>

このような目的は下記(1)~(4)の本発明によって達成される。

(1) コバルトを主成分とし、8重量%以下の

3

ほう素を含有することを特徴とする無電解めっき軟磁性薄膜。

(2) 保磁力が1 Oe以下である上記(1)に記載の無電解めっき軟磁性薄膜。

(3) コバルトを主成分とし、8重量%以下のホウ素を含有する無電解めっき軟磁性層と無電解めっき層とを積層したことを特徴とする無電解めっき軟磁性薄膜。

(4) 前記無電解めっき層がニッケルおよびリンを含有する上記(3)に記載の無電解めっき軟磁性薄膜。

#### <作用>

すなわち、本発明は、特にCo-B2元系の軟磁性薄膜である。

そして、無電解法によって作製されるので、量産性にすぐれ、かつ膜の均一性においても何ら問題はない。この場合、本発明ではCo無電解めっきの還元剤として、特にジメチルアミンボラン等のホウ素含有化合物を使用するの

4

で、Bが第2元素として含まれることになり、このBの混入により従来研究されてきたCo-P系ではまったく得られなかったすぐれた磁気特性が得られる。

この原因について、本発明者は多くの検討を行っているが、残念ながら、いまだ明確な根拠は得られていない。

ただ、析出粒子が極めて微細なことがその重要なポイントであることは明白である。

特に構造がアモルファス類似となった膜では、磁気特性がすぐれている。この場合、アモルファス類似構造とは、X線回折によるとブロードピークを得る非常に微細な構造を有するもので、微細な構造1つ1つは結晶であろうと考えられる。すなわち、あくまでX線回折パターンよりアモルファス類似構造とよべるものを指すものである。

なお、Co-B系合金としてはCo<sub>80</sub>B<sub>20</sub>(8.41重量%B)やCo<sub>85</sub>B<sub>15</sub>(15.51重量%B)等が知られているが、本発明によって

得られる膜はこれらとはまったく異なるものである。

本発明のC o - B膜はBの含有量はたかだか8%程度で完全な均質膜ではない。すなわちBリッチ相とBプア相とでも呼ぶべき部分よりなる微細構造により成り立っている。無電解めっき法によると、このような複雑な微細構造が容易に再現性よく形成されることになる。

#### < 具体的構成 >

以下、本発明の具体的構成を詳細に説明する。

本発明における無電解めっき軟磁性薄膜のB含有量は、8重量%以下、特に2~8重量%、より好ましくは、3~6重量%である。

B含有量が8重量%をこえ、C o - B合金が主成分となってしまう、またB含有量が少なすぎ、C o 結晶が主成分となり両者とも微細構造を形成できず、好ましい特性が得られない。

軟磁性薄膜の残部は実質的にC o から形成さ

れるが、Ni、W、Mo、P、Cu、Zn、Sn、S、Ca等の1種以上が総計1重量%以下含有されていてもよい。

また、膜厚は、0.05 $\mu$ m以上であれば均一な膜となる。

このため、通常は膜厚0.05~5 $\mu$ m程度とする。

ただし、膜厚が厚くなると、結晶構造をとりやすくなる。このため、膜厚は0.05~1 $\mu$ mであることが好ましい。

より厚い膜厚を得たい場合には、他の無電解めっき層と積層することができる。

他の無電解めっき層としては、例えばニッケル・リン層がある。

すなわち、好ましくは非磁性の無電解ニッケルリン層を中間層として設け、その上下にC o B層を形成することも可能である。さらに中間層を増やし何層にも積層することも可能である。これはC o Bの膜の構造が厚みにより変化してしまう場合に、薄い膜厚の層を何層

7

も重ね目的厚みにするのに役立つ。

なお、このように積層する場合、C o B層は、上記のとおり、0.05~1 $\mu$ m程度とし、中間層はその5~30%程度の膜厚とする。

また、中間層として用いるNiPは、P5~18重量%程度の組成とすることが好ましい。

この他、中間層は、0.01 $\mu$ m以下のC o P、C o NiPであってもよい。

このような無電解めっき軟磁性薄膜は、前記のとおりアモルファス類似構造をとるものであることが好ましい。

例えば、100Å以下程度と想定される平均粒径の結晶質であると考えられる微細構造をもつ。

本発明の軟磁性薄膜は、10e以下、特に0.1~0.90eの保磁力と、10000~20000Gの飽和磁束密度と、0.8~0.99の角形比を示す。

なお、このような軟磁性薄膜を担持する基板

8

は公知のいずれのものであってもよく、必要に応じ薄膜を基板から剥離して用いてもよい。

このような軟磁性薄膜は、無電解めっきによって作製される。

用いる基板には、予め、公知の無電解めっきの活性化処理を施すことができる。

用いる無電解めっき浴のC o ソースとしては、硫酸コバルト、塩化コバルト等が可能であり、これらは0.05~0.30モル/l程度にて使用される。

Bソースは、還元剤を兼ねるものであり、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム等を好適に使用できる。そして、その濃度は0.01~0.30モル/l程度とする。

この他、浴には、塩化アンモニウム、ほう酸、クエン酸等のバッファ剤を添加し所定のpH2~13とする。

さらに、酒石酸、コハク酸、マロン酸、リンゴ酸、グルコン酸等の塩を錯化剤を浴中に0.05~1.0モル/l程度添加することが好

ましい。

めっきの浴温は、30～95℃程度、特に65～85℃、めっき時間は、2～60分、特に10～20分で所定の膜厚とすることが、工程上好ましい。

なお、中間層を設ける場合、Pソースとしては、次亜リン酸ナトリウム等を用いればよく、Niソースとしては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等が可能である。

このようにして作製される本発明の無電解めっき軟磁性膜は、薄膜磁気ヘッドの磁極材料、メタル・イン・ギャップ型の磁気ヘッドの軟磁性薄膜、垂直磁気記録媒体の軟磁性下地膜、磁気センサ、距離センサ、方位センサ、傾斜センサ等のセンサ薄膜、トランス、チョークコイル、ノイズフィルター、過飽和リアクトル等の薄膜磁心、磁気シールド用薄膜等として有用である。

# <実施例>

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 実施例1～4

Pbスバッタを施した50μm厚のポリイミドフィルムを用意した。

このフィルムを5%水酸化ナトリウム溶液（室温）に30秒間浸漬脱脂し、水洗し、その後10%塩酸溶液（室温）に30秒間浸漬活性化した。

このものを基板とし、下記表1に示される条件で無電解めっきを行い、各々0.5μmに成膜した。

1 1

表 1 (めっき浴組成)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
硫酸コバルト (g/l)	0.1	0.2	0.15	0.15
塩化アンモニウム (g/l)	0.3	0.3	0.2	0.3
ジメチルアミンボラン (g/l)	0.25	0.4	0.2	0.3
錯化体 [0.5 g/l]	酒石酸 Na	コハク酸 Na	マロン酸 Na	リンゴ酸 Na
pH	9.0	9.0	9.5	9.5

浴温: 65～85℃

めっき時間: 10～20分間

1 2

また、下記表2の組成の無電解ニッケルリンを中間層として、コバルトボロン層を積層した。

すなわち、基板上に実施例1と同等の処理にて1000ÅのCoB層を成膜した後、表2の浴にてNiP (P13重量%)を100Å CoB層の上に積層した。

そして、さらにCoB層を1000Å積層、NiP層を100Å積層と、順次成膜しCoB5層（計5000Å）、NiP層4層（計400Å）の多層膜を得た。これを実施例5とする。

表 2

めっき浴組成 [モル/l] (実施例5)	
次亜リン酸ナトリウム	0.15
硫酸	0.50
クエン酸 Na	0.20
硫酸 Ni	0.10
90℃ pH6.0	

1 3

1 4

このようにして得られた磁性膜の磁気特性を測定した。

さらに、薄膜を硝酸にて溶解し、これをプラズマ発光分析し、膜中のほう素含有量を定量した。

これらの結果を表 3 に示す。

なお、実施例 3 のサンプルの X 線回折チャートを第 1 図に示す。

表 3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
保磁力 (Oe)	0.55	1.00	0.55	0.80	0.40
飽和磁束密度 Bs (G)	16000	15000	15000	16000	14000
角形比 $B_r/B_s$	0.85	0.95	0.88	0.90	0.90
X 線解析	アモルファス*	結晶質**	アモルファス*	アモルファス*	アモルファス*
B 含有量 (重量%)	6.0	5.0	3.5	3.9	5.7

\* ハローのみ

\*\* ビビークが出現

15

16

表 3 に示される結果から、本発明の無電解めっき軟磁性薄膜は、良好な磁気特性を示すことがわかる。

さらに、15 cm 角のポリイミドフィルムに実施例 3 と同様に成膜し折出均一性を確認した。

すなわち、縦横 65 mm 間隔の 9 点のサンプリング点を設け、このサンプリング点にて 7 mm 径のサンプルを打ち抜いた。これら各サンプルの磁気特性と膜厚を測定した。

この結果、保磁力 H。は、 $0.55 \pm 0.07$  Oe、膜厚は、 $0.70 \pm 0.05$   $\mu$ m であり、大面積にわたり均一な膜がえられることが確認された。

#### < 発明の効果 >

本発明によれば、きわめて良好な軟磁気特性を示し、大面積に亘って成膜しても膜の均一性が高く、量産性の高い軟磁性薄膜が実現する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 3 のサンプルの X 線回折チャートである。

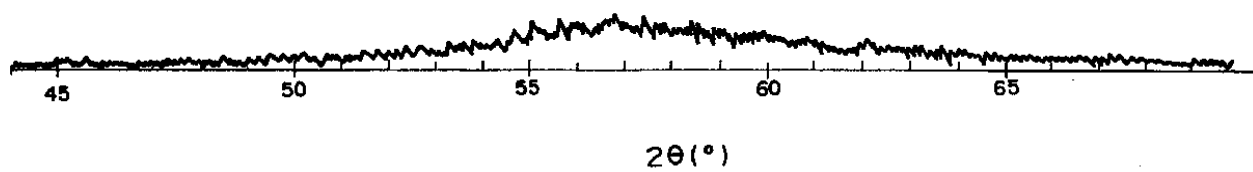
出 願 人	達 坂 哲 彌
代 理 人	弁 理 士 石 井 陽 一
同	弁 理 士 増 田 達 哉

17

—65—

18

FIG. 1



**PAT-NO:** JP403072611A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 03072611 A  
**TITLE:** ELECTROLESS PLATED SOFT  
MAGNETIC THIN FILM  
**PUBN-DATE:** March 27, 1991

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
AISAKA, TETSUYA	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
AISAKA TETSUYA	N/A

**APPL-NO:** JP01209130  
**APPL-DATE:** August 11, 1989

**INT-CL (IPC):** H01F041/24 , C22C019/07 ,  
C23C018/30 , G11B005/31 ,  
G11B005/66 , H01F010/16

**US-CL-CURRENT:** 420/435

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To enhance the evenness of films having excellent mild magnetic characteristics by a method wherein the title electroless plated soft magnetic thin film mainly comprising cobalt and containing boron in specific weight % is constituted.

CONSTITUTION: The B content of the title electroless plated magnetic thin film is specified not to exceed 8weight% especially 2-8weight% preferably 3-6weight%. When the B content exceeds 8weight% or not exceeds the minimum weight%, fine structure can not be formed so as to be unable to exhibit the preferable characteristics. The film thickness exceeding 0.05  $\mu\text{m}$  will suffice for the formation of even films but preferable thickness is 0.05-1  $\mu\text{m}$ . This soft magnetic thin film has coercive force not exceeding 1 Oe. As for the other electroless plated layer, e.g. a nickel phosphorus layer is applicable. That is, preferably the non-magnetic electroless plated nickel phosphorus layer is formed as in intermediate layer while enabling CoB layers to be formed above and beneath the nickel phosphorus layer.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio